



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 73/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/20879 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 12. Juni 1997 (12.06.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/05250 (22) Internationales Anmeldedatum: 28. November 1996 (28.11.96) (30) Prioritätsdaten: 195 44 739.5 1. December 1995 (01.12.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MOHR, Jürgen [DE/DE]; Hochgewanne 48, D-67269 Grünstadt (DE). MAHR, Norbert [DE/DE]; Am Fügenberg 13, D-67065 Ludwigshafen (DE). FUNHOFF, Angelika [DE/DE]; Richard-Wagner-Strasse 55, D-68165 Mannheim (DE). LEININGER, Hartmut [DE/DE]; Kaiserstuhl 10, D-67434 Neustadt (DE). MALLM, Heike [DE/DE]; Am Guten Brunnen 4, D-67251 Freinsheim (DE). MEIXNER, Hubert [DE/DE]; Edigheimer Strasse 45, D-67069 Ludwigshafen (DE). OPPENLÄNDER, Knut [DE/DE]; Otto-Dill-Strasse 23, D-67061 Ludwigshafen (DE). SCHERR, Günter [DE/DE]; An der Mittagsweide 17, D-67065 Ludwigshafen (DE).	(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, JP, MK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	

(54) Title: PROCESS FOR THE PREPARATION OF HYDROXYALKYLATED POLYETHYLENEIMINES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON OXALKYLIERTEN POLYETHYLENIMINEN

(57) Abstract

The invention relates to a process for the preparation of hydroxyalkylated polyethyleneimines by hydroxyalkylation of polyethyleneimines in one or two procedural stages to form reaction products which contain 1 to 200 mol alkylene oxide groups per NH group in the polyethyleneimine. In the one-stage process, there are anhydrous polyethyleneimines and 1 to 20 mol %, in relation to the polyethyleneimines, of at least one anhydrous base, or aqueous solutions of said substances are dehydrated and after removing all the water are reacted at temperatures above 135-150 °C with at least one alkylene oxide. Alternatively, in the two-stage process, in the first stage polyethyleneimine is reacted at temperatures of from 80 to 100 °C with 0.7 to 0.9 mol, in relation to a mol NH group in the polymerisate, of at least one alkylene oxide in an aqueous solution, and in the second stage the reaction product obtained in the first step is reacted in the presence of 1 to 20 mol %, in relation to polyethyleneimine, of an alkaline catalyst in the absence of water at temperatures of from 120 to 150 °C with at least one alkylene oxide to form hydroxyalkylated polyethyleneimines which contain 1 to 200 mol of alkylene oxide groups per NH group in the polyethyleneimine. The consequent alkoxyated products are only slightly coloured.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von oxalkylierten Polyethylenimininen durch Oxalkylierung von Polyethylenimininen in einer oder zwei Verfahrensstufen zu Reaktionsprodukten, die 1 bis 200 Mol Alkylenoxidgruppen pro NH-Gruppe im Polyethylenimin enthalten, wobei man bei einstufiger Verfahrensführung wasserfreie Polyethylenimine und 1 bis 20 Mol-%, bezogen auf Polyethylenimine, mindestens einer wasserfreien Base vorlegt oder wässrige Lösungen dieser Stoffe trocknet und nach dem Entfernen des gesamten Wassers bei Temperaturen von mehr als 135 bis 150 °C mit mindestens einem Alkylenoxid reagieren lässt oder bei zweistufiger Verfahrensführung in der ersten Verfahrensstufe Polyethylenimin bei Temperaturen von 80 bis 100 °C mit 0,7 bis 0,9 Mol, bezogen auf ein Mol NH-Gruppen im Polymerisat, mindestens eines Alkylenoxids in wässriger Lösung umsetzt, und in der zweiten Verfahrensstufe das in der ersten Verfahrensstufe erhaltene Reaktionsprodukt in Gegenwart von 1 bis 20 Mol-%, bezogen auf Polyethylenimin, eines alkalischen Katalysators in Abwesenheit von Wasser bei Temperaturen von 120 bis 150 °C mit mindestens einem Alkylenoxid zu oxalkylierten Polyethylenimininen reagieren lässt, die 1 bis 200 Mol Alkylenoxidgruppen pro NH-Gruppe im Polyethylenimin enthalten. Die so erhältlichen Alkoxylierungsprodukte sind nur gering gefärbt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LT	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verfahren zur Herstellung von oxalkylierten Polyethylenimin

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von oxalkylierten Polyethylenimin

10 durch Oxalkylierung von Polyethylenimin in einer oder zwei Verfahrensstufen zu Reaktionsprodukten, die 1 bis 200 Mol Alkylenoxidgruppen pro NH-Gruppe im Polyethylenimin enthalten.

Aus der DE-B-22 27 546 ist die Verwendung von oxalkylierten Polyalkylenimin

15 zur Entwässerung von Rohölen bekannt. Die oxalkylierten Polyalkylenimine werden nach einem zweistufigen Verfahren hergestellt, bei dem man in der ersten Stufe auf ein Polyalkylenpolyamin in Gegenwart von Wasser 1 Mol eines Alkylenoxids, bezogen auf 1 Mol NH-Gruppen im Polyethylenimin, unter Bildung von Hydroxyalkylgruppen einwirken läßt. In der zweiten Verfahrensstufe wird zunächst Wasser aus dem Reaktionsgemisch

20 entfernt, ein alkalischer Katalysator zugesetzt, Alkylenoxid aufgepreßt und die Reaktion bei Temperaturen zwischen 125 und 135°C durchgeführt. Pro NH-Gruppe lagert man 10 bis 300 Alkylenoxid-Einheiten an. Die Oxalkylierung kann jedoch auch einstufig durchgeführt werden, indem man in Gegenwart von wasserhaltigen oder

25 wasserfreien alkalischen Katalysatoren Alkylenoxid aufpreßt und bei Temperaturen zwischen 125 und 135°C mit Polyethylenimin reagieren läßt.

Aus der EP-B 0112 593 sind Waschmittelformulierungen bekannt, die

30 ethoxylierte Amine enthalten. Die Herstellung der oxalkylierten Amine erfolgt dabei ebenfalls in zwei Stufen, wobei man in der ersten Stufe durch Einwirkung von Ethylenoxid ein hydroxyethyliertes Polyethylenimin und in der zweiten Stufe durch weitere Addition von Ethylenimin bei Temperaturen von 130 bis 140°C unter

35 Atmosphärendruck die erforderliche Menge an Ethylenoxid anlagert. Der Ethoxylierungsgrad beträgt beispielsweise 15 bis 42.

Die oben beschriebenen oxalkylierten Polyalkylenimine weisen meist stärkere Verfärbungen auf. Der vorliegenden Erfindung liegt

40 daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von oxalkylierten Polyaminen zur Verfügung zu stellen, wobei man Reaktionsprodukte erhält, die nicht so intensiv gefärbt sind wie die nach den bekannten Verfahren erhältlichen Oxalkylierungsprodukte.

45

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, mit einem Verfahren zur Herstellung von oxalkylierten Polyethylenimininen durch Oxalkylierung von Polyethylenimininen in einer oder zwei Verfahrensstufen zu Reaktionsprodukten, die 1 bis 200 Mol Alkylenoxidgruppen pro 5 NH-Gruppe im Polyethylenimin enthalten, wenn man

- bei einstufiger Verfahrensführung wasserfreie Polyethylenimine und 1 bis 20 Mol-%, bezogen auf Polyethylenimine, mindestens einer wasserfreien Base vorlegt oder wäßrige Lösungen dieser Stoffe trocknet und nach dem Entfernen des gesamten 10 Wassers bei Temperaturen von mehr als 135 bis 150°C mit mindestens einem Alkylenoxid reagieren läßt oder
- bei zweistufiger Verfahrensführung in der ersten Verfahrensstufe Polyethylenimin bei Temperaturen von 80 bis 100°C mit 0,7 bis 0,9 Mol, bezogen auf ein Mol NH-Gruppen im Polymerisat, mindestens eines Alkylenoxids in wäßriger Lösung umsetzt, und in der zweiten Verfahrensstufe das in der ersten 15 Verfahrensstufe erhaltene Reaktionsprodukt in Gegenwart von 1 bis 20 Mol-%, bezogen auf Polyethylenimin, eines alkalischen Katalysators in Abwesenheit von Wasser bei Temperaturen von 120 bis 150°C mit mindestens einem Alkylenoxid zu oxalkylierten Polyethylenimininen reagieren läßt, die 1 bis 200 Mol 20 Alkylenoxidgruppen pro NH-Gruppe im Polyethylenimin enthalten. 25

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Polyethylenimine mit einer mittleren Molmasse M_w von beispielsweise 250 bis 2 Millionen, vorzugsweise 580 bis 10 000 eingesetzt. Solche Polymere 30 werden durch Polymerisieren von Ethylenimin in wäßrigem Medium in Gegenwart von sauren Katalysatoren hergestellt. Als saure Katalysatoren kommen beispielsweise Mineralsäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure sowie organische Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure 35 und Propionsäure, Amidosulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure und Benzolsulfonsäure, Natriumhydrogensulfat, Kaliumhydrogensulfat, Additionsprodukte von Schwefelsäure an Ethylendiamin und Additionsprodukte von Kohlendioxid an Ethylendiamin in Betracht. Außerdem eignen sich Alkylierungsmittel, wie Methylchlorid, Ethylchlorid, Propylchlorid, Laurylchlorid und Benzylchlorid, sowie 40 Lewissäuren wie Bortrifluorid. Die Menge an sauren Katalysatoren, bezogen auf Ethylenimin, beträgt beispielsweise weniger als 1 Gew.-% und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 0,01 bis 1 Gew.-%. Besonders bevorzugt wird Polyethylenimin mit mittleren 45 Molmassen von 600 bis 6000 einer Alkoxylierung unterworfen.

- In der ersten Verfahrensstufe wird eine wäßrige Lösung von Polyethylenimin, die beispielsweise eine Konzentration von Polyethylenimin von 50 bis 95 Gew.-% haben kann, mit einem Alkylenoxid bei Temperaturen von 80 bis 100°C umgesetzt. Erfindungsgemäß wird hierbei Polyethylenimin mit 0,7 bis 0,9, vorzugsweise 0,75 bis 0,85 Mol, bezogen auf 1 Mol NH-Gruppen im Polyethylenimin, mindestens eines Alkylenoxids umgesetzt. Die Reaktion erfolgt üblicherweise unter Normaldruck, kann jedoch auch in einem Autoklaven bei Drücken bis zu 20 bar durchgeführt werden. Als Alkylenoxide kommen beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid in Betracht. Vorzugsweise werden Ethylenoxid, Propylenoxid oder deren Mischungen eingesetzt. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Ethylenoxid.
- 15 Wenn man das oben angegebene Verhältnis von 0,7 bis 0,9 Mol Alkylenoxid pro Mol NH-Gruppen im Polyethylenimin einhält, erhält man in der ersten Verfahrensstufe im Gegensatz zum Stand der Technik, bei dem das genannte Verhältnis 1:1 beträgt, farblose Produkte. In der zweiten Verfahrensstufe erfolgt die weitere Oxalkylierung der in der ersten Verfahrensstufe erhaltenen Umsetzungsprodukte. Hierbei kann man so vorgehen, daß man zunächst die in der ersten Verfahrensstufe erhaltene Reaktionsmischung zur Trockne eindampft und dann einen alkalischen Katalysator zufügt oder man gibt zu der in der ersten Reaktionsstufe erhaltenen wäßrigen Reaktionsmischung einen alkalischen Katalysator und entfernt dann das Wasser, z.B. durch Destillieren unter vermindertem Druck oder mit Hilfe einer azeotropen Destillation, indem man beispielsweise ein Schleppmittel wie Benzol, Toluol oder Xylol zusetzt und das Wasser azeotrop entfernt. Das zugesetzte Schleppmittel wird anschließend abdestilliert. Als Katalysator für die Alkoxylierung in der zweiten Stufe kommen die üblicherweise verwendeten alkalisch wirkenden Verbindungen in Betracht, beispielsweise Alkalimetallhydroxide, wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, Alkalimetallalkoholate wie Natrium- oder Kaliummethanolat, Kaliummethanolat, Kaliumisopropylat und Kaliumtertiärbutylat. Anstelle der Kaliumsalze kann man auch die entsprechenden Natriumalkoholate einsetzen. Außerdem eignen sich Natriumhydrid und Hydrotalcit, der gegebenenfalls modifiziert sein kann, als Katalysator. Die Menge an alkalischem Katalysator beträgt beispielsweise 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 15 Mol-%, bezogen auf das eingesetzte Polyethylenimin.

Die Oxalkylierung in der zweiten Verfahrensstufe wird bei Temperaturen von 120 bis 150, vorzugsweise bei Temperaturen in dem Bereich von 125 bis 145°C durchgeführt. Die Reaktion kann unter Atmosphärendruck oder vorzugsweise unter erhöhtem Druck durchgeführt werden. Sie erfolgt vorzugsweise in einem mit einem Rührer

ausgestatteten Autoklaven bei Drücken von 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 bar. Die Menge an Alkylenoxid, die man in der zweiten Stufe einsetzt, wird so eingestellt, daß oxalkylierte Polyethylenimine entstehen, die 1 bis 200 Mol Alkylenoxidgruppen pro NH-Gruppe im Polyethylenimin enthalten. Vorzugsweise enthalten die in der zweiten Verfahrensstufe entstehenden oxalkylierten Polyethylenimine 1 bis 20 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid pro Mol pro NH-Gruppe im Polyethylenimin addiert. Für die meisten praktischen Anwendungen werden in der zweiten Verfahrensstufe solche Mengen an Alkylenoxiden addiert, das oxalkylierte Polyethylenimine resultieren, die 4 bis 15 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid addiert enthalten.

Die Oxethylierung in der ersten Verfahrensstufe ist beispielsweise innerhalb von etwa 4 bis 8 Stunden beendet. In der zweiten Verfahrensstufe beträgt die Dauer der Umsetzung beispielsweise 3 bis 15 Stunden und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 5 bis 12 Stunden.

Die Oxalkylierung kann mit Vorteil auch einstufig durchgeführt werden. Die Einsatzstoffe - Polyethylenimine, Alkylenoxide und basische Katalysatoren - die bei der zweistufigen Verfahrensführung beschrieben worden sind, werden auch bei der einstufigen Verfahrensführung eingesetzt. Die Polyethylenimine und Basen werden beispielsweise in wasserfreier Form direkt der Oxalkylierung unterworfen. Falls wäßrige Lösungen von Polyethylenimin oder der Basen als Ausgangsstoffe vorliegen, ist es erforderlich, zunächst das Wasser vollständig aus der Stoffmischung abzu-destillieren. Man kann das Wasser unter Normaldruck oder unter vermindertem Druck aus der wäßrigen Mischung von Polyethylenimin und Base abdestillieren.

Eine schonende Methode für die Entfernung des Wassers aus einer wäßrigen Mischung von Polyethylenimin und einer Base besteht darin, daß man ein Schleppmittel wie Toluol, Ethylbenzol oder Xylol zusetzt und das Wasser unter vermindertem Druck oder unter Atmosphärendruck azeotrop abdestilliert. Sobald das Wasser aus dem System entfernt ist, destilliert man das jeweils verwendete Schleppmittel ab. Danach erfolgt die Oxalkylierung, die erfindungsgemäß bei Temperaturen oberhalb von 135 bis 150°C und in Gegenwart von vorzugsweise 2 bis 15 und insbesondere 4 bis 12 Mol-%, bezogen auf Polyethylenimin, durchgeführt wird. Die Reaktionsdauer beträgt beispielsweise 8 bis 12 Stunden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man oxalkylierte Polyethylenimine, die gegenüber den bekannten Produkten eine hellere Farbe aufweisen. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren

5

erhaltenen oxalkylierten Polyethylenimine werden beispielsweise als Erdölemulsionsspalter verwendet.

Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gew.-%.

5

Beispiel 1

- 2390 g einer 55%igen wäßrigen Lösung von Polyethylenimin der mittleren Molmasse M_w von 5000 (entsprechen 30,5 Mol NH-Gruppen) werden in einem 20 Liter fassenden, mit einem Rührer versehenen Autoklaven aus Edelstahl vorgelegt. Der Reaktor wird verschlossen und anschließend mit Stickstoff gespült. Die wäßrige Polymerlösung wird auf eine Temperatur von 90°C erwärmt. Sobald diese Temperatur erreicht ist, dosiert man 1080 g (24,5 Mol) Ethylenoxid im Verlauf von 5 bis 6 Stunden bei einem maximalen Druck von 5 bar zu. Sobald die angegebene Menge zugegeben ist und der Druck konstant bleibt, hält man das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden bei 90°C, kühlt es dann auf 50°C ab und entspannt.
- Das in der ersten Verfahrensstufe erhaltene Reaktionsgemisch wird mit 150 g einer 50%igen wäßrigen KOH-Lösung versetzt. Um das gesamte Wasser aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, wird der Druck im Autoklaven auf 20 mbar erniedrigt und das Reaktionsgemisch langsam auf eine Temperatur von 130°C erwärmt. Diese Temperatur wird 6 Stunden eingehalten. Danach wird das Vakuum durch Einleiten von Stickstoff aufgehoben. Im Verlauf von 10 Stunden gibt man dann 15060 g (342 Mol) Ethylenoxid zu, wobei der Druck maximal 5 bar beträgt. Sobald das Ethylenoxid zudosiert und der Druck konstant bleibt, wird das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden bei 130°C gerührt. Um flüchtige Bestandteile aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, wird der Druck im Autoklaven 2 Stunden in dem Bereich von 20 bis 50 mbar gehalten. Danach kühlt man den Reaktorinhalt auf Raumtemperatur ab, hebt das Vakuum durch Einleiten von Stickstoff auf und entleert den Reaktor. Man erhält 17500 g eines gelb- bis bernsteinfarbenen und transparent erscheinenden Reaktionsprodukts.

Beispiel 2

- 2390 g einer 55%igen wäßrigen Lösung von Polyethylenimin der mittleren Molmasse M von 5000 (entsprechend 30,5 mol NH-Gruppen) und die in der Tabelle angegebenen Mengen an 50 %iger wäßriger Kalilauge werden in einem 20 Liter fassenden, mit einem Rührer versehenen Autoklaven aus Edelstahl vorgelegt. Um das gesamte Wasser zu entfernen, erniedrigt man den Druck im Autoklaven auf 20 mbar, erwärmt den Autoklaveninhalt langsam auf 100°C und hält das Reaktionsgemisch 6 Stunden bei diesen Bedingungen. Danach

wird das Vakuum mit Stickstoff aufgehoben, der Reaktorinhalt auf die in der Tabelle angegebenen Temperaturen erhitzt und jeweils 16140 g (367 mol) Ethylenoxid innerhalb von 10 Stunden bei maximal 5 bar unter den in der Tabelle genannten Temperaturen

- 5 zudosiert. Nachdem das Ethylenoxid zugegeben ist und der Druck im Reaktor konstant bleibt, wird das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden bei der angegebenen Temperatur gerührt, danach langsam entspannt und auf 80°C abgekühlt. Um flüchtige Anteile aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, wird der Druck im Reaktor auf 20 bis 50 mbar
10 eingestellt und das Reaktionsgemisch 2 Stunden unter diesen Bedingungen gerührt. Danach wird der Reaktorinhalt auf Raumtemperatur abgekühlt, bis zum Druckausgleich mit der Atmosphäre Stickstoff in den Reaktor geleitet und der Reaktor entleert. Man erhält ca. 17500 g eines oxethylierten Polyethylenimins mit den
15 in der Tabelle angegebenen Farbzahlen. Die Jod-Farbzahl wurde in 10%iger wäßriger Lösung bestimmt.

Tabelle

Beispiel	50%ige KOH		Reaktions- temperatur	Jod-Farbzahl der oxalky- lierten Poly- ethylenimine
	[g]	[Mol-%]	[°C]	
1	150	4,4	140	4,4
2	450	13,2	140	0,1
Vergl.Bsp.				
1	150	4,4	125	31,1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von oxalkylierten Polyethylenimininen
5 durch Oxalkylierung von Polyethylenimininen in einer oder zwei
Verfahrensstufen zu Reaktionsprodukten, die 1 bis 200 Mol
Alkylenoxidgruppen pro NH-Gruppe im Polyethylenimin enthal-
ten, dadurch gekennzeichnet, daß man
- 10 - bei einstufiger Verfahrensführung wasserfreie Poly-
ethylenimine und 1 bis 20 Mol-%, bezogen auf Polyethylen-
imine, mindestens einer wasserfreien Base vorlegt oder
wäßrige Lösungen dieser Stoffe trocknet und nach dem Ent-
15 fernen des gesamten Wassers bei Temperaturen von mehr als
135 bis 150°C mit mindestens einem Alkylenoxid reagieren
läßt oder
- bei zweistufiger Verfahrensführung in der ersten
Verfahrensstufe Polyethylenimin bei Temperaturen von 80
20 bis 100°C mit 0,7 bis 0,9 Mol, bezogen auf ein Mol NH-
Gruppen im Polymerisat, mindestens eines Alkylenoxids in
wäßriger Lösung umsetzt, und in der zweiten Verfahrensstufe
das in der ersten Verfahrensstufe erhaltene Reakti-
25 onsprodukt in Gegenwart von 1 bis 20 Mol-%, bezogen auf
Polyethylenimin, eines alkalischen Katalysators in Abwe-
senheit von Wasser bei Temperaturen von 120 bis 150°C mit
mindestens einem Alkylenoxid zu oxalkylierten Poly-
ethylenimininen reagieren läßt, die 1 bis 200 Mol Alkylen-
oxidgruppen pro NH-Gruppe im Polyethylenimin enthalten.
- 30 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
als Alkylenoxide Ethylenoxid, Propylenoxid oder deren
Mischungen einsetzt.
- 35 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß
man bei zweistufiger Verfahrensführung in der ersten
Verfahrensstufe pro Mol NH-Gruppen im Polymethylenimin 0,75
bis 0,85 Mol mindestens eines Alkylenoxids einsetzt.
- 40 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man bei zweistufiger Verfahrensführung die Um-
setzung in der zweiten Verfahrensstufe bei Temperaturen in
dem Bereich von 125 bis 145°C durchführt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die entstehenden oxalkylierten Polyethylenimine 1 bis 20 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid pro Mol NH-Gruppe im Polyethylenimin addiert enthalten.

5

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die entstehenden oxalkylierten Polyethylenimine 4 bis 15 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid addiert enthalten.

10

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man 2 bis 15 Mol-%, bezogen auf Polyethylenimin, mindestens einer Base als Katalysator einsetzt.

- 15 8. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxalkylierung bei einstufiger Verfahrensführung in dem Temperaturbereich von 140 bis 150°C durchführt.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No.
PCT/EP 96/05250

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G73/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US,A,3 313 736 (W.J. DICKSON) 11 April 1967 see column 3, line 65 - column 4, line 59 ---	1
Y	US,A,5 445 765 (ELFERS GUENTHER ET AL) 29 August 1995 see example 1 ---	1
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 361 (C-459) 25 November 1987 & JP,A,62 131 020 (NIPPON OIL & FATS CO LTD) 13 June 1987 see abstract ---	1
A	GB,A,1 078 303 (BAYER) 9 August 1964 ---	
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 March 1997

Date of mailing of the international search report

26.03.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

LEROU, A

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8714, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 87-097838 & JP,A,62 045 693 (NIPPON KOKAN KK) 27 February 1987 see abstract</p> <p>---</p>	
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 528 (C-1001) 29 October 1992 & JP,A,04 198 103 (NIPPON OIL & FATS CO LTD;OTHERS: 01) 17 July 1992 see abstract</p> <p>-----</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 96/05250

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3313736 A	11-04-67	NONE	
US 5445765 A	29-08-95	DE 4136661 A CA 2082287 A DE 59204911 D EP 0541018 A JP 5305204 A	13-05-93 08-05-93 15-02-96 12-05-93 19-11-93
GB 1078303 A		BE 650632 A CH 468511 B CH 811064 A DE 1284932 B FR 1401028 A NL 6407663 A	16-11-64 01-10-65 18-01-65

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C08G73/02		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C08G		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US,A,3 313 736 (W.J. DICKSON) 11. April 1967 siehe Spalte 3, Zeile 65 - Spalte 4, Zeile 59 ---	1
Y	US,A,5 445 765 (ELFERS GUENTHER ET AL) 29. August 1995 siehe Beispiel 1 ---	1
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 361 (C-459) 25. November 1987 & JP,A,62 131 020 (NIPPON OIL & FATS CO LTD) 13. Juni 1987 siehe Zusammenfassung ---	1
A	GB,A,1 078 303 (BAYER) 9. August 1964 --- -/--	
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie </div> </div>		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>* A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>* E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>* L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>* O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>* P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>* T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>* X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>* Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>* &* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: right; font-size: 1.2em;">26.03.97</div>	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patendaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 65) epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">LEROY, A</div>	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Unter Aktenzeichen

PCT/EP 96/05250

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8714, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 87-097838 & JP,A,62 045 693 (NIPPON KOKAN KK) 27. Februar 1987 siehe Zusammenfassung</p> <p>---</p>	
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 528 (C-1001) 29. Oktober 1992 & JP,A,04 198 103 (NIPPON OIL & FATS CO LTD;OTHERS: 01) 17. Juli 1992 siehe Zusammenfassung</p> <p>-----</p>	

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3313736 A	11-04-67	KEINE	
US 5445765 A	29-08-95	DE 4136661 A	13-05-93
		CA 2082287 A	08-05-93
		DE 59204911 D	15-02-96
		EP 0541018 A	12-05-93
		JP 5305204 A	19-11-93
GB 1078303 A		BE 650632 A	16-11-64
		CH 468511 B	
		CH 811064 A	
		DE 1284932 B	
		FR 1401028 A	01-10-65
		NL 6407663 A	18-01-65